

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-059131

(43)Date of publication of application : 09.03.1993

(51)Int. CI.

C08F222/40

C08F 2/02

C08F210/00

(21)Application number : 03-244299

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 30.08.1991

(72)Inventor : SUGIURA YOSHIHIKO
DOI TORU**(54) PRODUCTION OF COPOLYMER**

(57)Abstract:

PURPOSE: To simply and profitably obtain in an industrial scale the subject copolymer having excellent transparency by dissolving an N-alkylmaleimide in a copolymerizable monomer consisting of an olefin and subsequently subjecting the solution to a bulk precipitation polymerization in a solvent-free state.

CONSTITUTION: (A) An N-alkylmaleimide such as N-methylmaleimide is dissolved in (B) a copolymerizable monomer consisting of an olefin such as isobutene and subsequently subjected the resulting solution to a bulk precipitation polymerization in the presence of a radical polymerization initiator such as benzoylperoxide in a solvent-free state preferably at 40-150°C for approximately 0.1-50hr (preferably 1-20hr) to obtain the objective copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3306550

[Date of registration] 17.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-59131

(43) 公開日 平成5年(1993)3月9日

(5) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 222/40	M N E	7242-4 J		
2/02	M A M	7442-4 J		
210/00	M J S	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21) 出願番号 特願平3-244299

(22) 出願日 平成3年(1991)8月30日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 杉浦 嘉彦

三重県四日市市羽津乙129

(72) 発明者 土井 亨

三重県四日市市羽津乙129

(54) 【発明の名称】 共重合体の製造法

(57) 【要約】

【目的】 簡易で工業的に有利なマレイミド-オレフィン系共重合体の製造法を提供する。

【構成】 N-アルキルマレイミド類とオレフィン類とをラジカル共重合させてN-アルキルマレイミド-オレフィン系共重合体を製造するにあたり、N-アルキルマレイミド類を共重合モノマーであるオレフィン類に溶解させ、溶媒等の媒体を使用せず重合を行うことを特徴とするマレイミド-オレフィン系共重合体の製造法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 N-アルキルマレイミド類とオレフィン類とをラジカル共重合させてN-アルキルマレイミド-オレフィン系共重合体を製造するにあたり、N-アルキルマレイミド類を共重合モノマーであるオレフィン類に溶解させ、溶媒等の媒体を使用せず重合を行う塊状沈澱重合プロセスを用いることを特徴とするマレイミド-オレフィン系共重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透明性に優れたN-アルキルマレイミド-オレフィン系共重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 マレイミド系ポリマーは、耐熱性の高いポリマー材料として、フェニルマレイミドを中心に古くから研究されているが、マレイミド単位が増加すると生成ポリマーが著しく脆くなることからABSの耐熱性改質剤として通常十数%程度添加するといった用途に用いられているにすぎない。また、生成ポリマーが着色しやすい用途によっては大きな問題となる。

【0003】 最近、シクロヘキシルマレイミドがアクリル樹脂あるいは塩化ビニル樹脂の耐熱性改良剤として検討されている。このモノマーはフェニルマレイミドに比べ、着色しにくいという特徴があるが、マレイミド単位が増加するとポリマーの機械特性が低下する、あるいは着色するなどの問題があり、やはり通常十数%添加するといった程度に用いられている。

【0004】 アルキルマレイミドと特定のオレフィン系共重合体は高い耐熱性と実用的な機械特性を有し興味深い材料であるが、その製造プロセスに関しての検討例は少ない。

【0005】 従来、ビニルモノマーの重合方法としては、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法などが知られており、工業的には懸濁重合法、乳化重合法が多く用いられている。

【0006】 しかし、マレイミド系モノマーは常温では固体の物が多く、オレフィン類は気体のものが多いため、通常の懸濁重合法、乳化重合法を用いる上で困難な点が多い。さらに、これら重合法では分散安定剤、乳化剤を用いるため透明ポリマーの場合、品質の低下を伴う。また、溶液重合法はポリマーからの溶媒の分離回収工程が必要であり、複雑なプロセスとなる問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、マレイミド-オレフィン共重合体の製造法を提供することにある。さらには簡易で工業的に有利なマレイミド-オレフィン系共重合体の製造法を提供することにある。

【0008】

2

【課題を解決するための手段】 本発明者らはこの問題に鑑み、鋭意検討した結果、N-アルキルマレイミド類をオレフィン類に溶解し、溶媒等の媒体を使用せずに重合を行う塊状沈澱重合プロセスが、上記目的を満たすことを見いだし本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち本発明は、アルキルマレイミド類とオレフィン類とをラジカル共重合させてアルキルマレイミド-オレフィン系共重合体を製造するにあたり、マレイミド類をオレフィン類に溶解させて、溶媒等の媒体を使用せずに重合を行うことを特徴とするマレイミド-オレフィン系共重合体の製造法に関する。

【0010】 さらに詳しくは、本発明の製造法は、モノマー混合物は均一であるが、生成してくるポリマーはモノマー混合物に不溶であり、重合の進行に伴ってポリマーが析出するいわゆる沈澱重合プロセスに関し、本発明の製造法では溶媒等の重合媒体を使用していないことから、常温、常圧で気体であることの多いオレフィン類を除去するだけでポリマーを得ることが出来るという非常に簡易なプロセスである。

【0011】 さらに、このような製造法を用いることにより、分散剤、乳化剤、溶媒などの不純物を含まない高純度の重合体を得ることが出来る。

【0012】 本発明に用いるアルキルマレイミド類とオレフィン類の使用割合としては、重合反応を安定に進行させるため、マレイミド類1モルに対して、オレフィン類が1.5モル以上であり、2.0モル以上用いることが好ましい。

【0013】 ここで、N-アルキルマレイミド類としてはN-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-1-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-1-ブチルマレイミド、N-s-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-n-ペンチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-n-ヘプチルマレイミド、N-n-オクチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ステアリルマレイミド、N-シクロプロピルマレイミド、N-シクロブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせ用いることができる。

【0014】 オレフィン類としてはイソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、1-メチル-1-ヘプテン、1-イソオクテン、2-メチル-1-オクテン、2-エチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘキセン等の2位置換オレフィンが好ましく、これらは1種または2種以上組み合わせ用いることができる。

【0015】 本発明の製造法で用いるラジカル重合開始剤としては、種々の開始剤が使用できるが、通常は、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、オ

3

クタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、パーブチルネオデカネート等の有機過酸化物、または、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-ブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等のアゾ系開始剤が挙げられる。これらの開始剤は1種または2種以上組み合わせても良い。

【0016】開始剤の使用量は全モノマーに対して0.0001~0.1モル%、好ましくは0.001~0.05モル%であり、触媒の添加時期は重合の初期に全てを加えても良いし、また、重合中に分割して加えても良い。

【0017】重合温度は開始剤の分解温度に応じて適宜設定することができるが、一般的には40℃~150℃の範囲で行うことが好ましい。重合温度は反応を通して一定でも良いし、連続的に、あるいは段階的に昇温、降温させてもよい。

【0018】重合時間はとくに制限はないが0.1~50時間、好ましくは1~20時間である。

【0019】また必要ならば、アルキルメルカプタンのような連鎖移動剤を添加してもよい。また、ヒンダードフェノール系、リン系の酸化防止剤を重合初期、重合中あるいは重合後に添加することもできる。

【0020】また必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、他のビニル系モノマーを共重合させることができる。他のビニル系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、1, 3-ブタジエン、イソプレンおよびこれらのハロゲン置換誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル等のアクリル酸エステル類、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、無水マレイン酸、*N*-フェニルマレイミド、*N*-カルボキシフェニルマレイミドおよびアクリロニトリルより選ばれる1種類以上の化合物が挙げられる。

【0021】本発明の製造法は、バッチ式あるいは連続式で行うことができる。反応器の材質は特に制限はないが、ポリマー中の残存金属の影響、スケール等を考慮し、選択することが出来る。また、反応器をガラスライ

4

ニング等のスケール防止処理することもできる。

【0022】攪拌についても特に制限はなく、通常の錨型、スパイラル、ブルーマージン型などの攪拌翼を利用できる。攪拌速度は通常50~2000rpmで行われる。

【0023】本発明の製造法により得られたマレイミド-オレフィン系共重合体は、マレイミド繰り返し単位およびオレフィン繰り返し単位よりなり、マレイミド単位が全体の30~98モル%、好ましくは50~75モル%であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算で求めた重量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ であることが望ましい。

【0024】また、本発明の製造法により得られたマレイミド-オレフィン系共重合体は、重合が進行するに伴って、粉体として沈殿を生じてくるが、その沈殿物の平均粒径は1000 μ m以下であり、好ましくは100~700 μ m、さらに好ましくは200~500 μ mである。

【0025】このようにして得られたマレイミド-オレフィン系共重合体は、透明性に優れ、各種光学材料、シート、フィルムなどに用いることが出来る。

【0026】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0027】生成ポリマーの分子量は、GPC(東ソー(株)製HLC-802A)を用い、ポリスチレン換算により求めた。

【0028】光線透過率は、ASTM 1746に準拠して測定した。

【0029】生成ポリマー(粉体)の平均粒径は、ロータップ式振盪器(田中化学機械(株)製)を用いて測定した。

【0030】実施例1

錨型攪拌機、窒素導入管、温度計および脱気管の付いた11オートクレーブに*N*-メチルマレイミド33.3gおよび2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.5gを仕込み、窒素置換を行った後、イソブテン380gを仕込み、攪拌速度500rpm、60℃で10時間反応を行った。反応終了後、過剰に仕込んだイソブテンをオートクレーブ外に放出し、ポリマー粉体50.1gを得た。

【0031】得られたポリマーの元素分析結果(C: 64.7wt%, H: 7.8wt%, N: 8.4wt%)より、生成ポリマー中のマレイミド単位は50モル%であった。得られたポリマーは分子量(Mw)3.0 $\times 10^5$ 、ガラス転移温度(Tg)=154℃、分解温度(Td)=397℃、光線透過率92%であった。

【0032】実施例2

N-エチルマレイミド37.5gを使用した以外は実施

例1と同様の方法で重合を行い、54.3gのポリマーを得た。

【0033】得られたポリマーの元素分析結果より、生成ポリマー中のマレイミド単位は、50モル%であった。得られたポリマーは分子量(Mw) 3.2×10^5 、 $T_g = 126^\circ\text{C}$ 、 $T_d = 397^\circ\text{C}$ 、光線透過率92%であった。

【0034】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、反応および後処理等が簡単で、透明性等の光学特性に優れたマレイミド-オレフィン共重合体を効率よく製造できるため、生成したポリマーは特に各種光学素子、照明部品など広範囲な用途に用いることができる。